

化学蒸着法（CVD）を用いるゼオライト担持モリブデン系触媒の調製と水素化脱硫活性

その他（別言語等） のタイトル	Preparation of Zeolite-Supported Mo Catalysts by Chemical Vapor Deposition (CVD) Method and Their Catalytic Activities for Hydrodesulfurization
著者	杉岡 正敏, 高橋 克佳, 中山 晋一, 小林 隆夫
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	45
ページ	21-33
発行年	1995-11-10
URL	http://hdl.handle.net/10258/608

化学蒸着法(CVD)を用いるゼオライト担持 モリブデン系触媒の調製と水素化脱硫活性

杉岡 正敏, 高橋 克佳, 中山 晋一, 小林 隆夫

Preparation of Zeolite-Supported Mo Catalysts by Chemical Vapor Deposition(CVD)
Method and Their Catalytic Activities for Hydrodesulfurization

Masatoshi SUGIOKA, Katsuyoshi TAKAHASHI, Shin-ichi NAKAYAMA and Takao
KOBAYASHI

Abstract

Zeolite-Supported molybdenum catalysts were prepared by chemical vapor deposition (CVD) method using $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and their catalytic activities for the hydrodesulfurization of thiophene were examined at 400°C. It was revealed that $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Ni}^\circ\text{Y}$ followed by sulfiding with H_2S showed higher catalytic activity than commercial $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. There is a possibility of use of $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Ni}^\circ\text{Y}$ as highly active second generation hydrodesulfurization catalyst for petroleum feedstocks.

1. 緒 言

近年地球規模での硫黄酸化物、窒素酸化物による酸性雨の被害が深刻化している。

石油工業では $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系触媒を用いる水素化脱硫法により、石油の脱硫が広く行われている。しかし、硫黄分のより少ないクリーンな石油系燃料油を製造するためには、現在広く使用されている $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系脱硫触媒よりも、さらに高性能な脱硫触媒の開発が強く望まれている¹⁻⁸⁾。新規の脱硫触媒として種々の触媒系が提案されているが、ゼオライトをベースとする触媒系にも大きな可能性があると考えられている⁹⁻¹³⁾。

本研究では、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を用いる化学蒸着法(Chemical Vapor Deposition, CVD)で種々のゼオライトにモリブデン(Mo)を担持した触媒を調製し、この系のチオフェンの水素化脱硫反応に

対する触媒活性を調べ、この系の触媒の新規高性能脱硫触媒としての可能性を検討した。

2. 実験方法

2. 1 触媒調製

担体としてNaY, HYおよびMeYゼオライト(Me= Ni, Co, Cu, Ag)を使用し、これらのゼオライトに $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を用いてCVD法でMoを担持し、その後硫化処理してゼオライト担持Mo触媒を調製した。すなわち、NaY(SK-40)のイオン交換で調製したHYおよびMeYを300~400℃で真空排気後、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を室温で17時間接触させ、300℃で硫化水素処理した。その後、触媒(50 mg 使用)を反応管に充填し、水素気流中で450℃、1時間水素還元してHDS反応に使用した。このようにして調製した触媒を $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{HY}$ および $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{MeY}$ として表す。

2. 2 モデル反応を用いた脱硫活性の評価

種々のゼオライト担持Mo系触媒の脱硫活性の評価にはチオフェンの水素化脱硫(HDS)反応を採用した。チオフェンのHDS反応は水素をキャリアガスとするパルス反応器を使用し、反応温度400℃、触媒量は50 mg、チオフェン注入量は2 μl の一定条件で行った。チオフェンの脱硫率は反応前後のチオフェンのピーク面積より求めた。

3. 結果と考察

3. 1 $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{HY}$ 触媒のHDS活性

図1にCVD法で調製した $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{HY}$ 触媒によるチオフェンのHDS反応の結果を示す。なお、図中には比較のために、HYに MoO_3 を含浸法で担持した MoO_3/HY 触媒(MoO_3 担持量: 5wt%) および $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (MoO_3 担持量: 7.5 wt%)の結果も同時に示した。また図1の結果をまとめたものを表1に示した。表1にはNaYに $\text{Mo}(\text{CO})_6$ をCVD法で担持した $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{NaY}$ 触媒の結果も示した。

この結果、HDS活性の序列は

$\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{HY}$ (CVD法) > MoO_3/HY (含浸法)

> $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (含浸法) > $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{NaY}$ (CVD法)

となり、酸性担体であるHYに $\text{Mo}(\text{CO})_6$ をCVD法で担持して調製した触媒が高いHDS活性を示すことが明らかとなった。

これまでの我々の研究から、高活性脱硫触媒には高い酸性質と高い水素化能の両者の機能が必要であることが明らかとなっている⁹⁾。

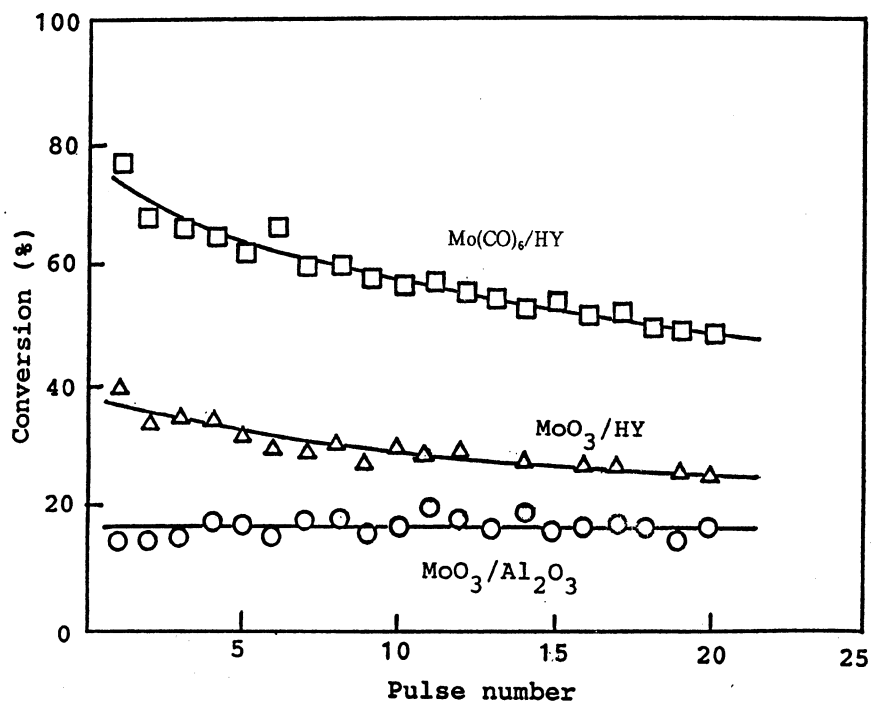


Fig.1 HDS of Thiophene over Mo(CO)₆/HY Catalysts at 400°C

Table 1 Effect of Carriers and Preparation Methods on Activities of Supported Mo Catalysts

Cat.wt. = 0.05 g, React.Temp. = 400°C

Catalyst	Preparation Method	HDS Activity(%)	
		Initial Activity ^{a)}	Steady Activity ^{b)}
MoO ₃ /HY	Impregnation	50	18
MoO ₃ /Al ₂ O ₃	Impregnation	15	15
Mo(CO) ₆ /NaY	CVD	10	12
Mo(CO) ₆ /HY	CVD	77	48

a) : Conversion at 1st pulse, b) : Conversion at 20th pulse

CVD : Chemical Vapor Deposition

したがって、 $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{HY}$ 触媒が高い HDS 活性を示す原因は、高活性 HDS 触媒に必要な高い酸性質と高い水素化能のいずれの機能も有しているためであると考えられる。 MoO_3/HY 、 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{NaY}$ 触媒が $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{HY}$ 触媒よりも低活性であるのは、HDS 触媒に必要な酸性質および水素化能のいずれかの機能が不十分であるためと考えられる。 MoO_3/HY 触媒が $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{HY}$ 触媒よりも低活性であるのは、 MoO_3 は主として HY の外表面のみに担持され、ゼオライトの細孔内部には担持されておらず、したがって Mo の分散度が低いためと考えられる。また $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{NaY}$ が最も低活性であるのは、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ の担持に必要なゼオライト表面上の酸性水酸基の量が著しく少なく、したがって Mo があまり担持されていないためと考えられる。

さらに、 $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{HY}$ 触媒はチオフエン HDS 反応に対して高い活性を示すが、その触媒活性は $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を担持させる前の HY の処理温度にも大きく影響されることがわかった。図 2 に HY の前処理温度と $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 担持後の触媒活性との関係を示すが、 $300\sim 400^\circ\text{C}$ で前処理した HY に $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を担持させたときに高い触媒活性が得られることがわかった。このことは HY 表面上に $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を効果的に担持させるためには、HY 表面上の酸性水酸基の量も重要な因子であることを示している。

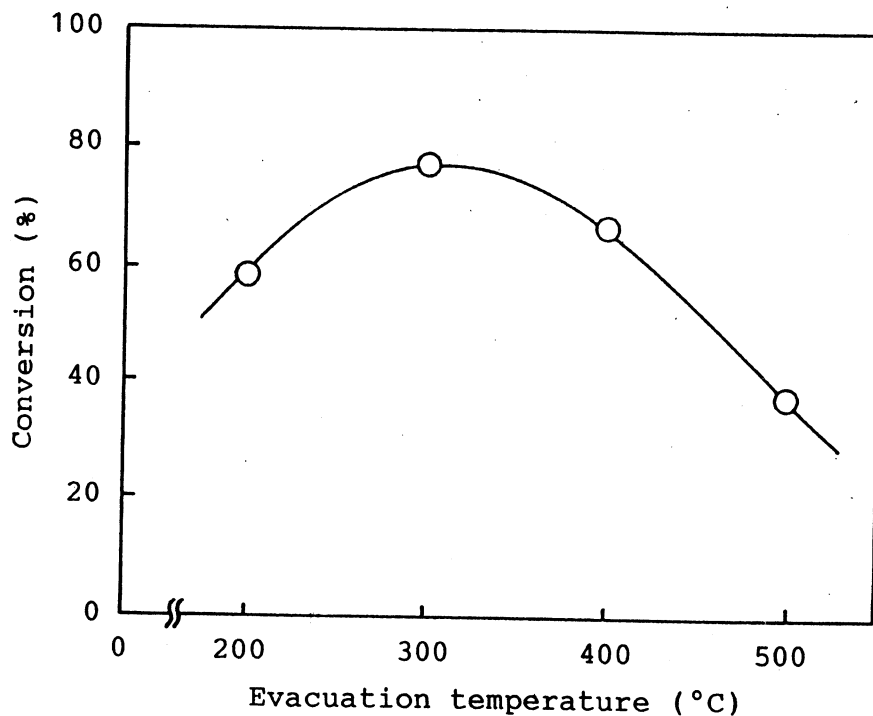


Fig.2 Effect of Evacuation Temperatures of HY on Activity of $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{HY}$ Catalyst

3. 2 $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{MeY}$ 触媒のHDS活性

$\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{HY}$ 触媒はチオフェンのHDS反応に対して高い活性を示すことが明らかとなった。しかしながら、この系の触媒はパルス回数に対して活性が徐々に低下する傾向にある。そこで、活性低下を抑制すると同時に、さらに高活性な触媒を開発するために、種々のMeYゼオライト (Me=Ni, Co, Cu, Ag) に対して $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を担持した触媒を調製し、チオフェンHDS活性を検討した。この結果、表2に示すようにAgY, CoYに対して $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を担持しても活性の向上は認められなかったが、CuYおよびNiYでは活性の向上が認められた。また図3に示すように $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{NiY}$ はとくに高活性であり、この活性は $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{HY}$ の活性よりも高いことがわかった。さらに、NiYをあらかじめ水素還元して $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を担持して調製した $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Ni}^0\text{Y}$ 触媒では図4に示すように、さらに高い安定したHDS活性が得られることがわかった。

Table 2 Thiophene HDS Activities of MeY and $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{MeY}$ Catalysts
Cat.wt. = 0.05 g, React.Temp. = 400°C

Catalyst	HDS Activity (%)	
	Initial Activity ^{a)}	Steady Activity ^{b)}
AgY	45	38
$\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{AgY}$	42	48
CuY	42	28
$\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{CuY}$	58	36
NiY	63	29
$\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{NiY}$	83	70
CoY	28	24
$\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{CoY}$	31	28
$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	50	45

a) : Conversion at 1st pulse , b) : Conversion at 20 th pulse

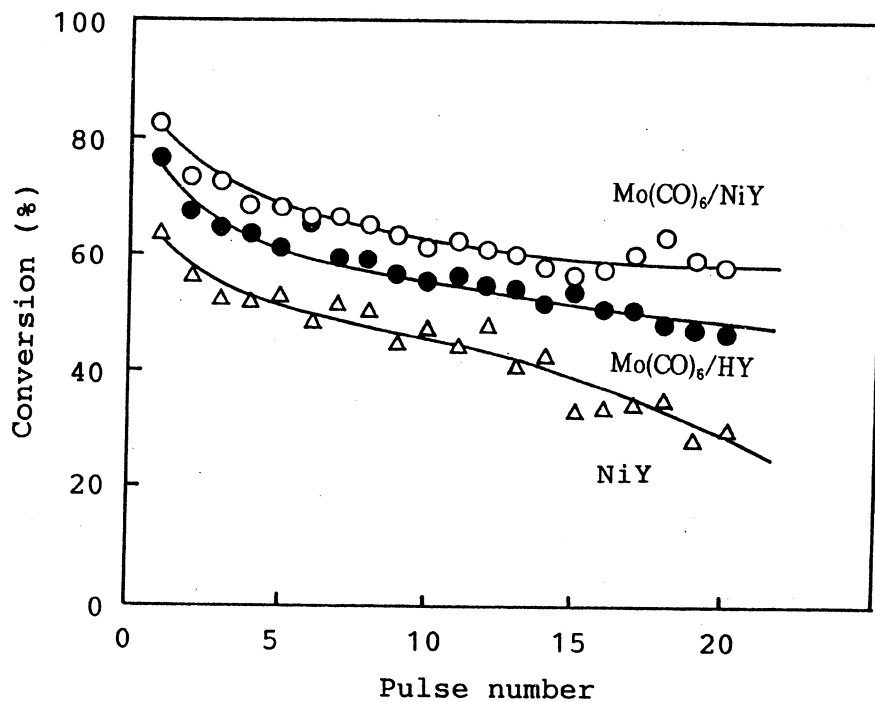


Fig.3 HDS of Thiophene over $\text{Mo(CO)}_6/\text{NiY}$ Catalysts at 400°C

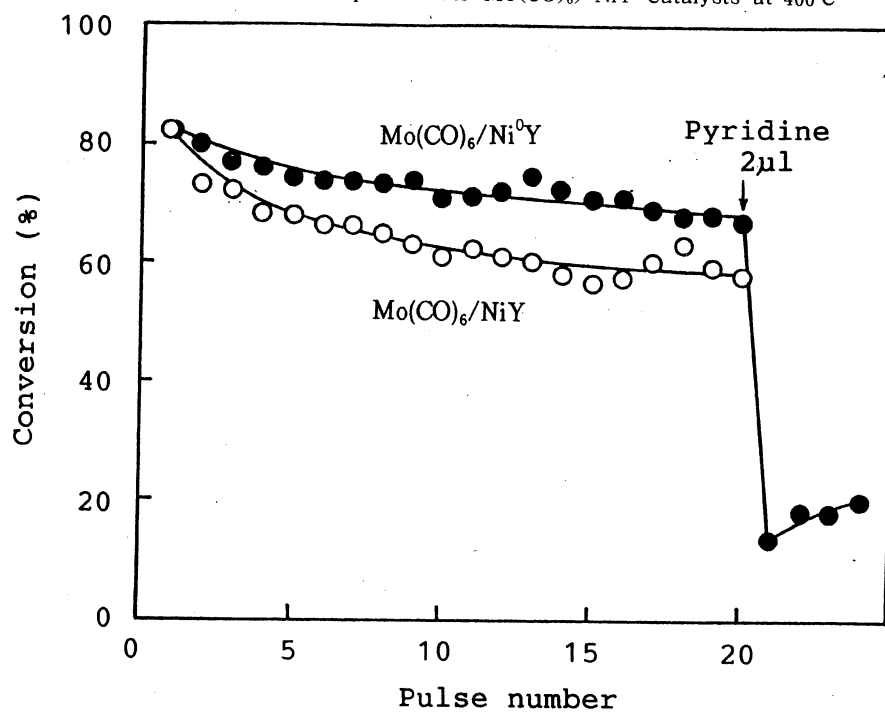


Fig.4 HDS of Thiophene over $\text{Mo(CO)}_6/\text{NiY}$ and $\text{Mo(CO)}_6/\text{Ni}^0\text{Y}$ Catalysts at 400°C

一方, $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Ni}^0\text{Y}$ 触媒によるチオフェンのHDS反応の途中でピリジンを $2\mu\text{l}$ 注入するとHDS活性は著しく減少することがわかった。このことは, $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Ni}^0\text{Y}$ 触媒によるHDS反応では触媒の酸点が大きく関与していることを示している。

さらに, この高活性を示す $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Ni}^0\text{Y}$ 触媒のチオフェンのHDS活性を $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の活性と比較してみると, 図5に示すように $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Ni}^0\text{Y}$ 触媒は $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒よりも高いHDS活性を示すことがわかった。また, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒によるチオフェンのHDS反応では C_4 炭化水素のみしか生成しないが, $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{ゼオライト}$ 触媒では $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ 炭化水素成分も生成し, $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{ゼオライト}$ 触媒上では明らかに炭化水素の水素化分解反応も進行していることがわかった。

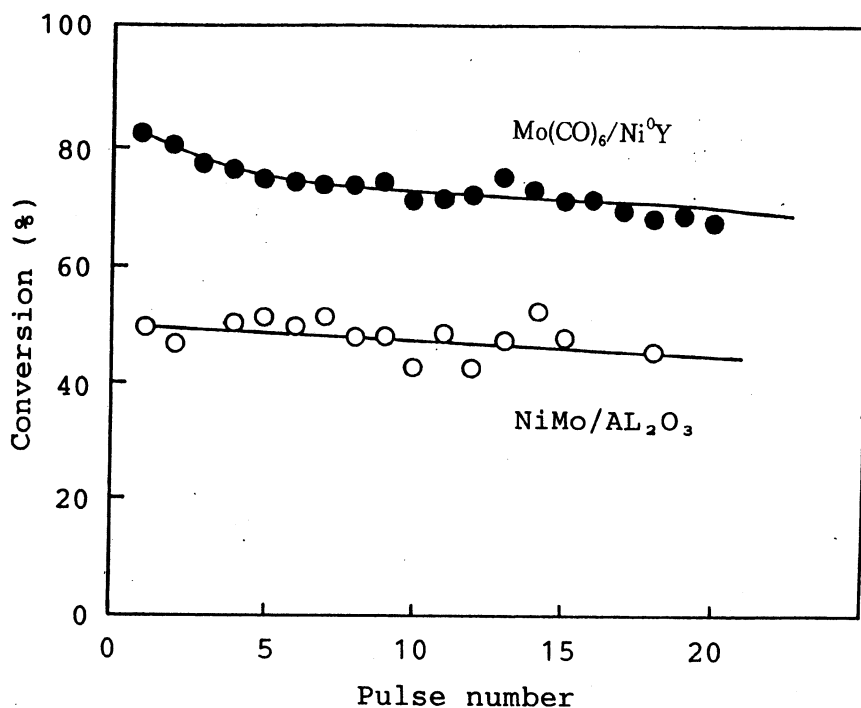
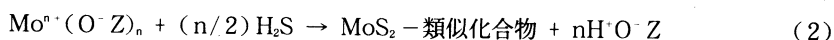
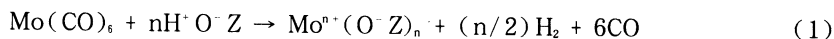


Fig.5 Comparison of HDS Activity of $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Ni}^0\text{Y}$ Catalyst with that of $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst

3. 3 Mo(CO)₆/ゼオライト触媒の高活性発現機構

HYまたはMeY(とくにNi⁰Y)にMo(CO)₆をCVD法で担持して調製したMo(CO)₆/ゼオライト触媒がチオフェンの水素化脱硫反応に対して高い触媒活性を示すことが明らかとなった。そこで、この系の高活性発現機構を明らかにするためにHYおよびNi⁰Yに吸着したMo(CO)₆の赤外吸収スペクトルを観察した。結果を図6, 7に示す。Mo(CO)₆/HY触媒では、図6に示すようにMo(CO)₆はHYの酸性水酸基と優先的に相互作用して吸着し、酸性水酸基の吸収はブロードになるが、硫化処理後ではHY表面上の酸性水酸基が再び回復することがわかった。また、HY上に吸着したMo(CO)₆は硫化処理後MoS₂に類似した化合物に変化しているものと考えられる。したがって、Mo(CO)₆/HYの硫化処理に伴う表面構造の変化はつぎの(1)~(2)のように考えることができる。

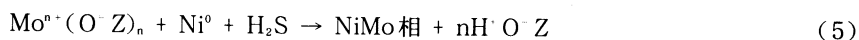
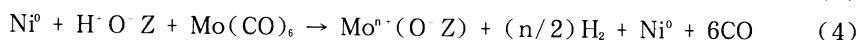


ここで、(O⁻Z)_nはゼオライト格子、H⁺O⁻Zは表面酸性水酸基を表す。

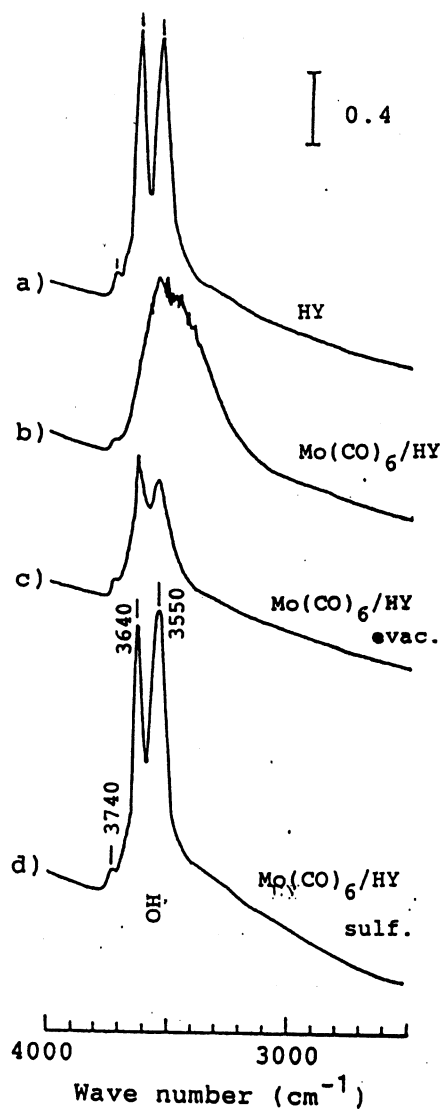
このように、HYにMo(CO)₆をCVD法で吸着させ、その後硫化水素で硫化処理すると、HYのスーパーページ内または外表面上にMoS₂が高分散した触媒と同じ状態の触媒となり、チオフェンのHDS反応に対して高い触媒活性が発現するものと考えられる。

また、図7にMo(CO)₆/NiY触媒系での結果を示す。図7のIRスペクトルはあまり明瞭ではないが、NiYを水素還元すると新たな酸性水酸基が生成し、Mo(CO)₆は新たに生成した酸性水酸基と強く相互作用することがわかった。その後硫化処理を施すと酸性水酸基領域の吸収強度が増加し、酸性水酸基が再び回復することがわかった。

以上のことより、Mo(CO)₆/Ni⁰Y触媒の調製段階では、つぎの(3)~(5)の諸反応が起こっているものと考えられる。

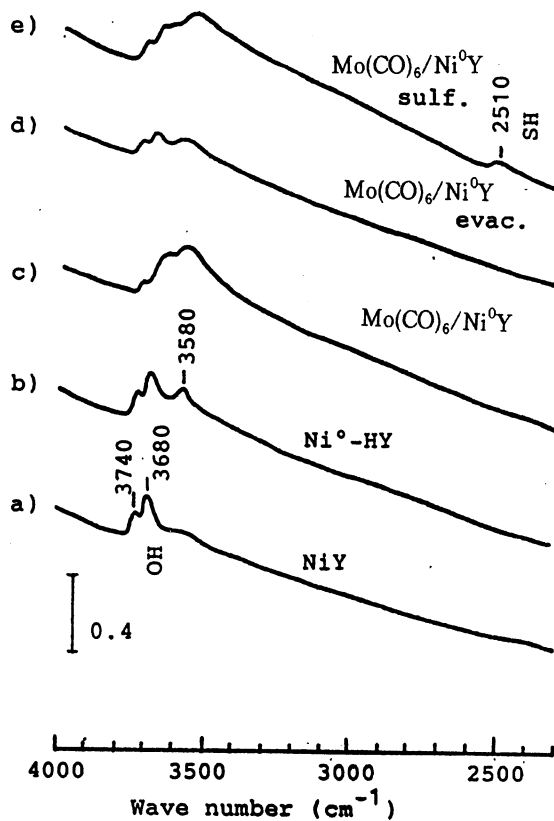


すなわち、Mo(CO)₆/HYの硫化後では高い水素化能を有していると思われるNiMoS相がY型ゼオライトのスーパーページ内に高分散し、かつNiMoS相の近傍にブレンステッド酸点が共存した状態になっているため、高いHDS活性を示すものと考えられる。



- a) Evacuation at 500°C
- b) Mo(CO)_6 Adsorption at 25°C
- c) Evacuation at 300°C
- d) Sulfiding at 300°C

Fig.6 Infrared Spectra of $\text{Mo(CO)}_6/\text{HY}$ Catalyst

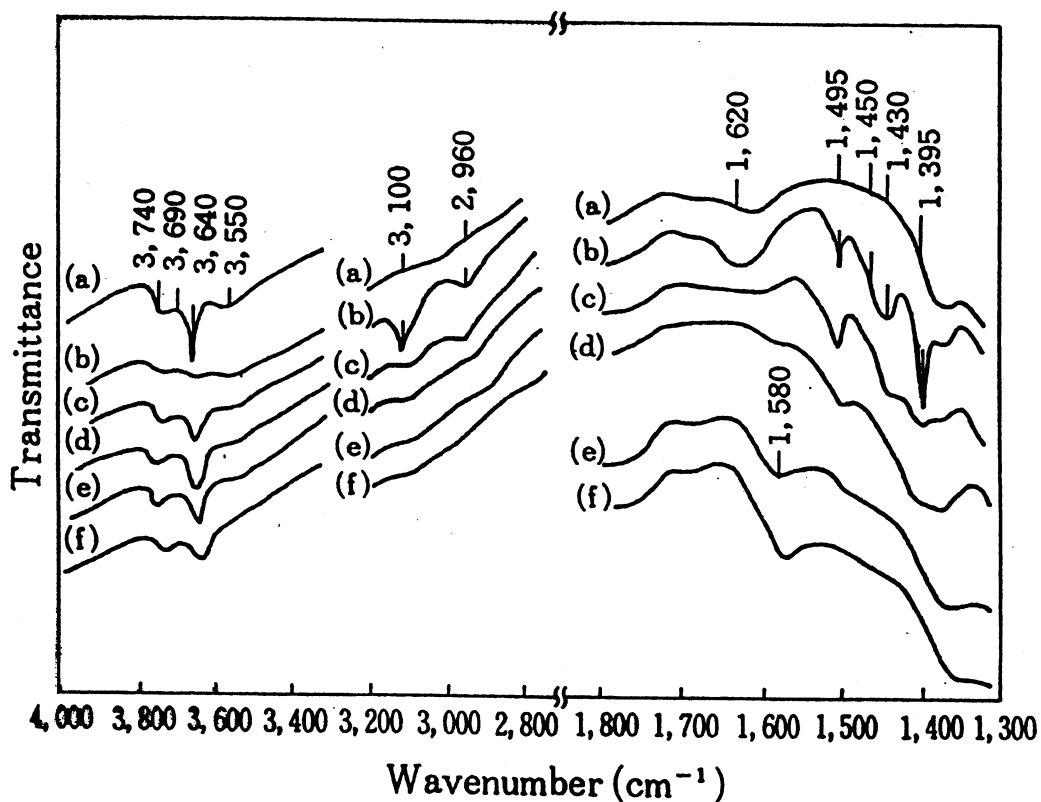


- a) Evacuation at 500°C
- b) Reduction at 400°C
- c) Mo(CO)_6 Adsorption at 25°C
- d) Evacuation at 300°C
- e) Sulfiding at 300°C

Fig.7 Infrared Spectra of $\text{Mo(CO)}_6/\text{NiY}$ Catalyst

3. 4 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ /ゼオライト触媒上でのチオフェンのHDS 反応機構

水素還元したMeYゼオライト触媒上でのチオフェンのHDS反応機構を明らかにするために、水素還元したNiY(Ni°Y)触媒上に吸着したチオフェンの赤外吸収スペクトルを観察した。結果を図8に示す。この結果、Ni°Y触媒上にチオフェンを吸着させるとHYにチオフェンを吸着させた場合と同様に、酸性水酸基とチオフェンが強く相互作用してチオフェン環のC—S結合の一部が開裂し、炭化水素種を生成することがわかった。



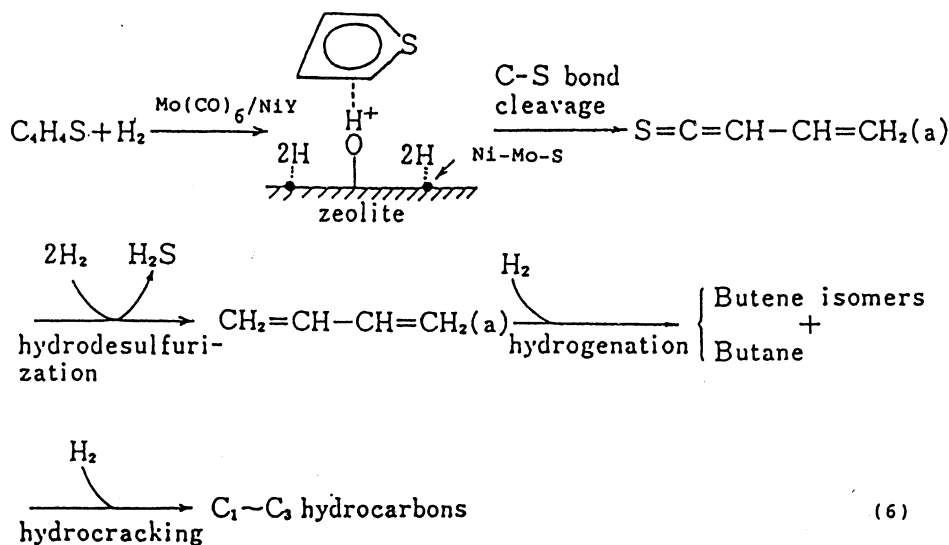
a) NiY reduced at 450°C.
Thiophene Adsorption followed by Evacuation at b) 25°C, c) 120°C, d) 200°C, e) 300°C, f) 400°C.

Fig.8 Infrared Spectra of Thiophene Adsorbed on Ni°Y

また、図8のスペクトルを詳細に解析するとチオフェンはNi°Y表面に平面状で吸着し、反応中間体として $\text{S}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ なる化学種を生成することが明らかとなった。硫化処理後の

$\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{HY}$ または $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Ni}^\circ\text{Y}$ 触媒上でのHDS反応も本質的には Ni°Y 触媒上と同様な機構で進行するものと考えられる。

したがって、 $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Ni}^\circ\text{Y}$ 触媒上でのチオフエンのHDS反応は以下に示す機構に従って進行するものと考えられる。



この機構において、チオフエンは(5)式に従って生成したB酸点に吸着する。チオフエンがB酸点、すなわちプロトンと相互作用するとチオフエン環の π 電子系が乱れ、安定なチオフエン環が不安定となる。その結果、チオフエン分子内のC—S結合が開裂し、反応中間体としての $\text{S}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (a)なる化学種が生成する。この中間体は非常に不安定なので水素が共存しない系では直ちに重合し、炭素質の前駆体となる。しかしながら、硫化した後の $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{HY}$ または $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Ni}^\circ\text{Y}$ 触媒のようにB酸点の近傍に水素分子の解離能を有する MoS_2 相が存在すると、これらの金属硫化物表面で水素分子が解離し、水素原子を生成する。生成した水素原子が直ちに反応中間体である炭化水素化学種を攻撃し、 H_2S およびブタジエンを生成し、HDS反応が進行する。一方、生成したブタジエンあるいは C_4 炭化水素は触媒のB酸点上で分解し、 $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ の低級炭化水素を副生する。このように、チオフエンのHDS反応に対する硫化後の $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Ni}^\circ\text{Y}$ 触媒は、水素化能と酸性質を有する二元機能触媒として作用すると考えられる。

また、HDS反応中において $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Ni}^\circ\text{Y}$ から生成する NiMoS 相はゼオライトのスーパーケージ内に高分散した状態になっているものと考えられる。したがって、硫化処理後の

Mo(CO)₆/Ni⁰Y 触媒によるチオフェンの HDS 反応は模式的には図9のように表現することができるものと考えられる。

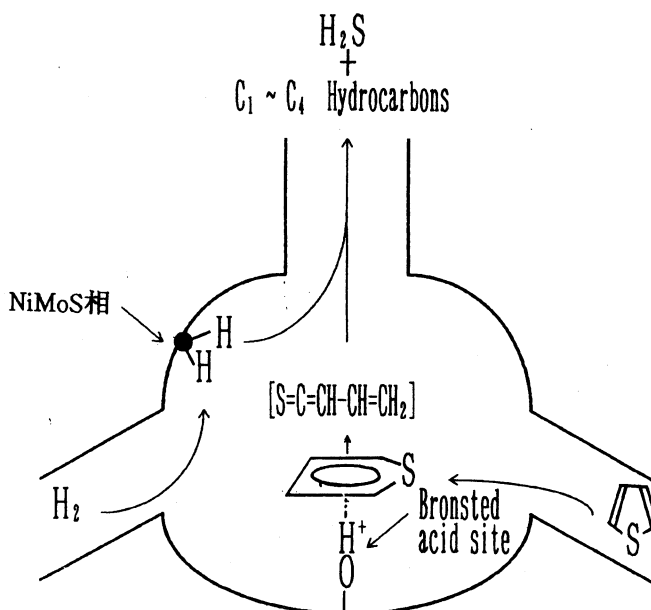


Fig.9 A Model of HDS of Thiophene over Mo(CO)₆/Ni⁰Y Catalyst

4. まとめ

本研究ではゼオライトを担体素材として採用し、ゼオライトを担体とする高活性ゼオライト担持 Mo 触媒を Mo(CO)₆を用いる CVD 法により分子・原子レベルで調製することを試みた。この結果、CVD 法で調製したゼオライト担持 Mo 触媒（とくに Mo(CO)₆/Ni⁰Y）は実用触媒である NiMo/Al₂O₃ 触媒よりも高い HDS 活性を示した。したがって、ゼオライトを担体とする脱硫触媒はアルミナ担持の脱硫触媒に代わる新しいタイプの脱硫触媒になり得る可能性を有しているものと考えられる。また、ゼオライトをベースとする脱硫触媒の開発では、分子・原子レベルでの触媒調製が可能であると同時に、より高活性な脱硫触媒の設計のための指針を得ることができるものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 加部利明 : 触媒, **31**, 171(1989).
- 2) R. Prins, V. H. J. DeBeer, G. A. Somorajai: Catal. Rev. - Sci. Eng., **31**, 1(1989).
- 3) 西島昭生 : 触媒, **31**, 177(1989).
- 4) 山田宗慶 : 触媒, **31**, 519(1989).
- 5) 島田広道 : 化学と工業, **43**, 242(1990).
- 6) 宮内愛光, 井上好昌: ペトロテック, **13**, 44(1990).
- 7) 瀬川幸一 : 触媒, **34**, 33(1992).
- 8) 杉岡正敏 : 日本エネルギー学会誌, **73**, 17(1994).
- 9) M. Sugioka : J. Japan Petrol. Inst., **33**, 280(1990).
- 10) 杉岡正敏 : 表面, **31**, 972(1992).
- 11) 杉岡正敏 : ゼオライト, **10**, 121(1993).
- 12) 杉岡正敏 : 月刊「水」, No. 5, 18(1994).
- 13) M. Sugioka : Erdol & Kohel, Erdgas, Petrochemie, **48**, 128(1995).